

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-067468

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl. G03G 9/09
C09B 67/50
G03G 13/08

(21)Application number : 04-245967 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

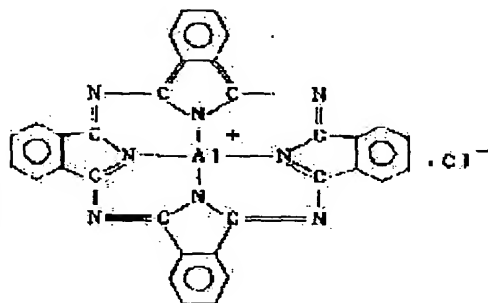
(22)Date of filing : 24.08.1992 (72)Inventor : YAMAMOTO YASUO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CYAN TONER AND PICTURE IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrophotographic cyan toner which can form a bright cyan color image having high chroma, and to provide an image forming method using this toner.

CONSTITUTION: The picture image forming method includes a process to form a latent image, developing process, transfer process and fixing process. In this method, at least an electrophotographic cyan toner containing aluminum phthalocyanine compd. expressed by formula and treated by flushing method is used as the developer. When such a picture image that satisfies $\geq 40\%$ mirror gloss at 75° incident angle for 400-700nm visible wavelength region and $1.4 \leq I.D. \leq 2.0$ optical density I.D is fixed by using only this electrophotographic cyan toner, the difference of reflectance between the max. and min. reflectance in the visible wavelength region and optical density I.D. satisfy the relation of $\overline{A} \geq -20 \times I.D. + 92$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3127601

[Date of registration] 10.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67468

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/09				
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		
G 0 3 G 13/08		7810-2H		
			G 0 3 G 9/ 08	3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-245967

(22)出願日 平成4年(1992)8月24日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 山本 保夫

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 電子写真用シアントナーおよび画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 鮮明で彩度の高いシアンカラー画像を形成する電子写真用シアントナーおよびそれを用いる画像形成方法を提供する。

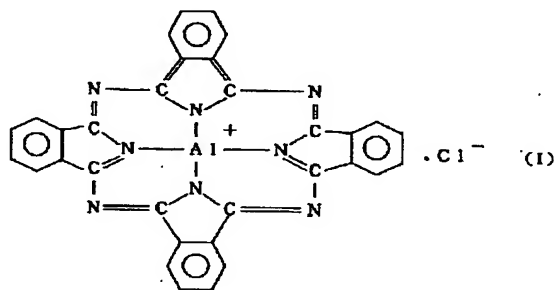
【構成】 潜像形成工程、現像工程、転写工程および定着工程を有する画像形成方法において、現像剤として、フラッシング法により処理してなる下記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアン化合物を含む電子写真用シアントナーを少なくとも用いる。その場合、上記電子写真用シアントナーのみを用いて、400~700nmの可視波長域における入射角75°の鏡面光沢度が40%以上であり、かつ、光学濃度I. D. が下記式

(1)を満足する定着画像を形成したとき、該可視波長域の最大の反射率と最小の反射率との差Aと該光学濃度I. D. が、下記式(2)を満たすものであることを特徴とする。

1. $4 \leq I. D. \leq 2.0$ (1)

$|A| \geq -2.0 \times I. D. + 9.2$ (2)

【化1】



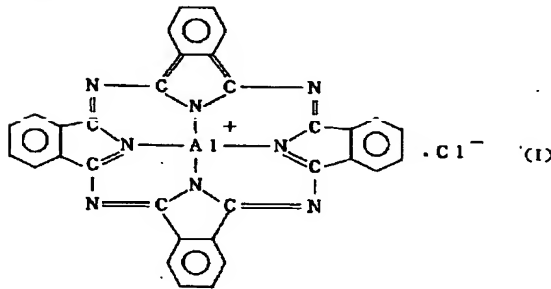
【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像保持体上に潜像を形成する工程、該潜像保持体上の潜像を現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー画像を転写体上に転写する工程、転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法において、現像剤として、フラッシング法により処理してなる下記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアニン化合物を含む電子写真用シアントナーを少なくとも用いることによりなり、該電子写真用シアントナーのみを用いて、400～700nmの可視波長域における入射角75°の鏡面光沢度が40%以上であり、かつ、光学濃度I. D. が下記式(1)を満足する定着画像を形成したとき、該可視波長域の最大の反射率と最小の反射率との差Aと該光学濃度I. D. が、下記式(2)を満たすものであることを特徴とする画像形成方法。

$$1. 4 \leq I. D. \leq 2.0 \quad \dots\dots (1)$$

$$|A| \geq -2.0 \times I. D. + 9.2 \quad \dots\dots (2)$$

【化1】



【請求項2】 少なくとも前記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアニン化合物と、C. I. ピグメント・ブルー15、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:2、C. I. ピグメント・ブルー15:3、C. I. ピグメント・ブルー15:4およびC. I. ピグメント・ブルー15:6から選ばれる色材とを含有することを特徴とする電子写真用シアントナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラー画像を形成するための電子写真用シアントナー、およびそれを用いる画像形成方法に関し、特に、鮮明で彩度の高いシアントナー画像を形成する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、カラー用シアントナーとして、C. I. ピグメント・ブルー15、同15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6等が単独で使用されている。これらの色材は、赤味がかっているため、理想的なシアン色を得るためには、他の色材が併用される。例えば、C. I. ピグメント・ブルー15系の色材に補色的にアントラキノン等の顔料或いはC.

I. ピグメント・グリーン7を配合することが知られている。(特開平1-310361号公報および同2-196247号公報)

しかしながら、これらの場合、顔料のブリード、耐候性、電気特性、結着樹脂中への分散性等において充分でなく、また、C. I. ピグメント・グリーン7等のグリーン系色材は、分光特性が銅フタロシアニンと異なるため、混合した場合に高濃度側での彩度の低下が抑えられないという欠点がある。他方、アルミニウムフタロシアニンが電子写真現像剤における顔料として提案されている(特開昭57-90058号公報)。アルミニウムフタロシアニンは、銅フタロシアニンに近い分光特性を有する色材であるが、トナーに用いる結着樹脂中での分散性が悪く、色材の特性を十分発揮させることができない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、鮮明で彩度の高いシアンカラーを形成するトナーを用いて、カラー画像を形成する画像形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討の結果、フラッシング法により処理したフタロシアニン系の色材を用いた場合、結着樹脂中での分散性が改善され、そして、それを用いて形成された定着画像が、その光学濃度および反射率に関して、特定の関係を満足する場合に、鮮明で彩度の高いシアンカラー像が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明の画像形成方法は、潜像保持体上に潜像を形成する工程、該潜像保持体上の潜像を現像剤を用いて現像する工程、現像されたトナー画像を転写体上に転写する工程、転写されたトナー画像を定着する工程を有する画像形成方法であって、現像剤として、フラッシング法により処理してなる下記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアニン化合物を含む電子写真用シアントナーを少なくとも用いることによりなり、該電子写真用シアントナーのみを用いて、400～700nmの可視波長域における入射角75°の鏡面光沢度が40%以上であり、かつ、光学濃度I. D. が下記式(1)を満足する定着画像を形成したとき、該可視波長域の最大の反射率と最小の反射率との差Aと該光学濃度I. D. が、下記式(2)を満たすものであることを特徴とする。

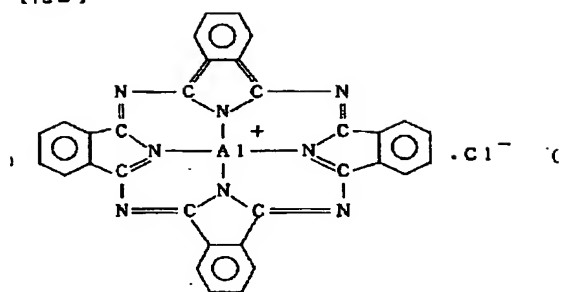
$$1. 4 \leq I. D. \leq 2.0 \quad \dots\dots (1)$$

$$|A| \geq -2.0 \times I. D. + 9.2 \quad \dots\dots (2)$$

なお、本発明において、上記鏡面光沢度は、JIS Z 8741の方法2による測定方法によって求められるもの[Gs(75°)]を意味する。

【0006】

【化2】



【0007】上記画像形成方法に使用される本発明の電子写真用シアントナーは、少なくとも前記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアニン化合物と、C. I. ピグメント・ブルー15、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:2、C. I. ピグメント・ブルー15:3、C. I. ピグメント・ブルー15:4およびC. I. ピグメント・ブルー15:6から選ばれる色材とを含有することを特徴とする。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において使用される電子写真用シアントナーは、結着樹脂と色材を主成分として含有するが、色材としては、上記式(1)で示されるアルミニウムフタロシアニン化合物が好ましいものとして使用される。このアルミニウムフタロシアニンは、単独でも使用できるが、銅フタロシアニンと組み合わせることもできる。銅フタロシアニンと組み合わせる場合、彩度が上昇し、鮮明な色相を呈するので好ましい。銅フタロシアニンの好ましい具体例としては、C. I. ピグメント・ブルー15、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:2、C. I. ピグメント・ブルー15:3、C. I. ピグメント・ブルー15:4およびC. I. ピグメント・ブルー15:6から選ばれる色材をあげることができる。

【0009】上記アルミニウムフタロシアニンは、通常の方法で作製された場合には、分散単位が1μm程度であり、結着樹脂中での分散性が悪い。したがって、本発明においては、アルミニウムフタロシアニンを、フラッシング法により処理することが必要である。このフラッシング処理により、色材の分散単位が0.1μmよりも小さくなり、結着樹脂中での分散性が改善され、色特性も改善される。また、アルミニウムフタロシアニンに銅フタロシアニンが併用される場合、銅フタロシアニンについてもフラッシングを行うのが好ましく、これによって上記可視波長域の最大の反射率と最小の反射率との差が大きくなり、色特性の改善効果が向上する。

【0010】フラッシング法は、顔料の水性ペーストと樹脂とを混練し、水性相の樹脂を樹脂相に移行させ、その後、水を除去する方法であって、本発明においては、

4

上記色材のウェットケーキにトナーの製造に使用される樹脂を加え、ニーダー、3本ロールまたはその両者を併用して混練することにより行うことができる。それにより、ウェットケーキ中の水分が溶解された樹脂によって置換され、色材粒子の凝集体の粒子間に樹脂が侵入して、存在していた空気が除去される。その結果、結着樹脂中における色材の分散性が改善されるものと考えられる。

【0011】本発明において上記フタロシアニン系色材の配合量は、結着樹脂中に5重量%以下であることが好ましい。特にアルミニウムフタロシアニンは3.6重量%以下の配合量が好ましく、またアルミニウムフタロシアニンと銅フタロシアニンが併用される場合には、両者の合計量が、5.0重量%以下であることが好ましい。

【0012】本発明において、結着樹脂としては、公知のものが使用できる。例えば、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、クロルスチレン、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体あるいは置換体の単体重合体や共重合体、メタクリル酸及びメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類の単独または共重合体、アクリル酸及びメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類の単独または共重合体、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独或いは、他の単量体との共重合体、エチレン、プロピレン等のオレフィン系単独または共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン等を単独もしくは混合した形で用いることができる。

【0013】これらの中でも、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂が好ましく使用できる。ポリエステルとしては、如何なるものでも使用することができ、多価アルコール成分と多塩基性酸成分とを反応させることによって得ることができる。多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、トリプロピレングリコール、ビスフェノールAエーテル、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2'-(1,4-フェニレンビスオキシ)ビスエタノール、1,1-ジメチル-2,2'-(1,4-フェニレンビスオキシ)ビスエタノール、1,1,1',1'-テトラメチル-2,2'-(1,4-フェニレンビスオキシ)ビスエタノールなどの芳香族ジオールがあげられる。また、多価アルコール

成分として、3価以上の多価アルコールを少量併用することもできる。併用できる多価アルコールとしては、1, 1, 1-トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、グリセリン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 1, 4, 4-テトラメチロールブタン、1, 2, 4-トリヒドロキシブタン等があげられる。多塩基性酸成分としては、2価カルボン酸、その酸無水物および低級アルキルエステルがあげられ、具体的には、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸及びそれらの酸無水物及びそれらのモノメチルエステル、ジメチルエステル、モノエチルエステル、ジエチルエステル、メチルエチルエステル、モノプロピルエステル、ジプロピルエステル等の低級アルキルエステルがあげられる。

【0014】また、スチレン-アクリル樹脂としては、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体等が使用できる。これら結着樹脂は、T_g（ガラス転移温度）：50～80℃、軟化点：80～150℃の範囲にあるものが好ましい。T_gが50℃よりも低い場合には、トナーを保存する場合にブロッキングを起こしてしまい、また、80℃よりも高い場合には、定着温度が高くなる。また、軟化点が80℃よりも低い場合には、定着時にホットオフセットが生じ、また、150℃よりも高い場合には、定着温度が高くなり、使用に耐えられなくなる。

【0015】本発明に使用する電子写真用シアントナーは、公知の方法によって製造することができる。すなわち、まず、色材の含水ペーストを、結着樹脂と共に加熱加圧型ニーダー中で、少なくとも100℃以上の温度で加熱・加圧混練して、水分を除去する。このフラッシング工程における混練時間は、5分間以上であるのが好ましく、特に、温度範囲100～110℃で10分間混練するのが好ましい。また、混練に際して、圧力は2Kg/m²以上であることが好ましい。この様にして得られた樹脂分散型顔料は、次いで結着樹脂と溶融・混練する。混練物は冷却した後、粗粉碎機によって、例えば平均粒径1mm程度に粉碎し、次いで微粉碎機によって、例えば、体積平均粒径7～9μm程度に粉碎し、さらに分級して、所望の粒度のものにすればよい。

【0016】上記のようにして得られたトナーには、所望によって外添剤を添加する。外添剤としては、公知のものならば如何なるものでも使用することができ、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機酸化物微粉末、或いは合成樹脂微粉末などを使用することができる。

【0017】本発明においては、上記したように、電子写真用シアントナーのみを用いて形成された定着画像に関して、400～700nmの可視波長域における入射

角75°の表面光沢度(75°)が40%以上であり、かつ、光学濃度I. D. が上記式(1)を満足する場合において、該可視波長域の最大の反射率と最小の反射率との差Aと該光学濃度I. D. が、上記式(2)を満たすものであることが必要である。最大の反射率と最小の反射率との差Aが上記の範囲よりも小さくなると、十分な彩度を得ることができなくなる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何等限定されるものではない。

実施例1～7および比較例1～3

本発明における結着樹脂としては、次のものを使用した。

(a) ビスフェノールAエチレンオキシド付加物-テレフタル酸縮合生成物(T_g:60℃、軟化点:107℃)

(b) ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物-テレフタル酸-トリメリト酸縮合生成物(T_g:63℃、軟化点:120℃)

(c) スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体(T_g:65℃、軟化点:120℃)

【0019】色材として、アルミニウムフタロシアニン(A1-Pc)としては、Sanyo A-13 phthalocyanine (山陽色素(株)製)を使用し、銅フタロシアニンとしては、C. I. ピグメントブルー(P. B.) 15、15:1、15:3および15:6を使用した。これらのものは、トナーの製造に使用する結着樹脂を用いてフラッシング処理した後、得られた顔料混練物に結着樹脂を加え、ヘンシェルミキサーで混合した後、エクストルーで溶融混練した。冷却後、粗粉碎し、次いでジェットミルで微粉碎し、粉碎して、平均粒径7μmのトナーを得た。なお、比較例1の場合は、フラッシングを行わずに、直接混練を行った。また、比較例2の場合には、色材として、C. I. ピグメントブルー(P. B.) 15:3とC. I. ピグメントグリーン(P. G.) 7との混合物を用いた。

【0020】上記のようにして得られたトナーを用いて画像形成を行い、評価を行った。すなわち、上記のトナーに対して1.2重量%になるようにシリカ微粉末(R812、アエロジル社製)を外添剤として加え、混合機で混合した。得られたトナー組成物8重量部と、粒径50μmのシリコン樹脂被覆フェライトキャリア100重量部とをVブレンダーで10分間混合して現像剤を調製した。

【0021】得られた現像剤を複写機(A color 630改造機、富士ゼロックス社製)に入れ、青モードのみで、複写を行い、未定着像を作成した。この未定着像を圧力ロール定着機を用いて圧力ロール温度155℃、プロセススピード160mm/秒で定着した。その

際、鏡面光沢度が40%以上になり、光学濃度が1.4～2.0になるようにヒートロール温度を150～170℃に可変調整し、定着を行った。光学濃度は、X-Rite 404 (X-Rite社製)を用いて測定した。形成された定着画像について、分光反射スペクトルを、島津カラーバールシステム(島津製作所製)(40*

*0nm～700nm)を用いて測定し、最大の反射率と最小の反射率との差Aを求めた。それらの結果を表1に示す。なお色調評価は、実施例1のサンプルを基準にして官能評価により行った。

【0022】

【表1】

	色 材		結着樹脂	彩度	色調	A	I. D.	備考
	Alフタロシアニン (重量%)	Cuフタロシアニン (重量%)						
実施例1	3.6	-	a	○	シアン	52 57 65	2.0 1.8 1.4	
実施例2	2.7	P. B. 15:3 1.3	a	○	シアン	64	1.8	
実施例3	2.7	P. B. 15:1 1.3	b	○	シアン	62	1.95	
実施例4	2.7	P. B. 15 2.3	b	○	シアン	63	1.7	
実施例5	0.2	P. B. 15:3 4.8	b	○	シアン	65	2.0	
実施例6	2.0	P. B. 15:6 3.0	c	○	シアン	66	1.7	
実施例7	1.3	P. B. 15:3 2.7	c	○	シアン	70	1.7	
比較例1	-	P. B. 15:3 5.0	b	×	赤味を帯 びた青	52	1.8	分散不良
比較例2	-	P. B. 15:3 /P. G. 7 2.5/2.5	b	×	シアン	48	1.8	多色重ね合 わせると色 が混濁する
比較例3	-	P. B. 15:3 5.0	b	△	赤味を帯 びた青	60	1.8	

【0023】

【発明の効果】本発明の画像形成方法によれば、現像剤においてフラッシュ法により処理したフタロシアニン顔料を使用するから、鮮明で高い彩度のシアンカラー像が形成され、特にアルミニウムフタロシアニンを使用した

場合には、色純度の高いシアン色のトナー像を形成させることができる。したがって、本発明は、多色重ね合わせにより色が混濁することがなく、フルカラー画像の形成に適している。